



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : A61K 7/48, 7/06		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/47111 (43) Date de publication internationale: 23 septembre 1999 (23.09.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00609			(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Date de dépôt international: 17 mars 1999 (17.03.99)			
(30) Données relatives à la priorité: 98/03250 17 mars 1998 (17.03.98) FR			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TERREN, Nadia [FR/FR]; 29 bis, avenue du Panorama, F-92340 Bourg-la-Reine (FR). ROUX, Marie-Martine [FR/FR]; 13, place du Roussillon, F-91200 Athis-Mons (FR). FAVRE, Sophie [FR/FR]; 1, allée du Jura, F-94550 Chevilly-Larue (FR).			
(74) Mandataire: BREDEVILLE, Odile; L'Oréal – D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).			
		Publiée	
			Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.
(54) Title: USE OF A SILICONE SURFACTANT OF ALKYL-DIMETHICONE COPOLYOL TYPE FOR PREPARING SOLID WATER-IN-OIL COSMETIC EMULSIONS AND RESULTING SOLID WATER-IN-OIL EMULSIONS			
(54) Titre: UTILISATION D'UN TENSIO-ACTIF SILICONE DU TYPE ALKYLDIMETHICONE COPOLYOL POUR LA PREPARATION D'EMULSIONS COSMETIQUES SOLIDES EAU-DANS-HUILE ET EMULSIONS SOLIDES EAU-DANS-HUILE AINSI OBTENUES			
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\  \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\    \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\  \text{CH}_3 \quad (\text{CH}_2)_p \quad \text{O} \quad (\text{CH}_2)_q \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \text{PE} \quad \text{O} \quad \text{PE} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \quad   \quad   \quad   \quad   \\  \text{m} \quad \text{m} \quad \text{m} \quad \text{m} \quad \text{m} \quad \text{m}  \end{array} \quad (I)  $			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns the use of a silicone surfactant of alkyl-dimethicone polyol type of formula (I) wherein: PE = <math>(-\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y-\text{H}</math>; x = 0 to 50; y = 0 to 30, x and y not being 0 simultaneously; o = 1 to 100; m = 1 to 40; n = 1 to 200; p = 1 to 17 and q = 1 to 5, for preparing a solid water-in-oil emulsion, comprising an aqueous phase emulsified by said surfactant, in a fatty phase comprising at least an oil and at least a wax. The invention also concerns a solid water-in-oil type emulsion, in particular a non-transferring make-up base, as defined above.</p>			

**(57) Abrégé**

La présente invention concerne l'utilisation d'un tensio-actif siliconé de type alkyldiméthicone copolyol de Formule (I), dans laquelle:  $PE = (-C_2H_4O)_x (-C_3H_6O)_y - H$ ,  $x = 0$  à  $50$ ,  $y = 0$  à  $30$ ,  $x$  et  $y$  n'étant pas simultanément  $0$ ,  $o = 1$  à  $100$ ,  $m = 1$  à  $40$ ,  $n = 1$  à  $200$ ,  $p = 1$  à  $17$  et  $q = 1$  à  $5$ , pour la préparation d'une émulsion solide eau-dans-huile, comportant une phase aqueuse émulsionnée par ledit tensio-actif, dans une phase grasse comportant au moins une huile et au moins une cire. L'invention concerne également une émulsion solide de type eau-dans-huile, en particulier un fond de teint sans transfert, telle que définie ci-dessus.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

**Utilisation d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol pour la préparation d'émulsions cosmétiques solides eau-dans-huile et émulsions solides eau-dans-huile ainsi obtenues.**

5 La présente invention concerne l'utilisation d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol pour la préparation d'émulsions cosmétiques solides eau-dans-huile, ainsi que les émulsions cosmétiques solides eau-dans-huile, en particulier les fonds de teint.

10 Dans le domaine cosmétique, les émulsions eau-dans-huile (E/H) sont couramment utilisées car elles permettent de former à la surface de la peau un film qui prévient la perte d'eau transépidermique et protège la peau des agressions extérieures.

15 Compte tenu des exigences des consommateurs vis-à-vis de ce type d'émulsions, qui doivent avoir en même temps une bonne qualité cosmétique qui se traduit en terme d'aspect, de texture et de facilité d'application, de bonnes propriétés protectrices, une bonne tenue, ainsi qu'une bonne résistance à la sueur et au sébum, il est très avantageux de pouvoir obtenir 20 des émulsions présentant toutes ces propriétés sans présenter les inconvénients des émulsions E/H classiques.

Les émulsions solides du type fond de teint comprennent généralement des corps gras tels que des huiles et des cires solides, de l'eau et une phase 25 particulaire généralement composée de charges et de pigments.

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, présentent toutefois l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant une trace, sur certains supports avec lesquels elles peuvent 30 être mises en contact, et notamment un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film sur la peau, d'où la nécessité de renouveler régulièrement l'application de la composition de fond de teint.

Un autre inconvénient des compositions de l'art antérieur réside dans une mauvaise dispersion des pigments, conduisant à une émulsion qui n'est pas homogène.

5

La demande de brevet JP-A-03261707 décrit des compositions cosmétiques solides du type émulsion eau-dans-huile contenant des huiles de silicone, des cires solides et de l'eau, et renfermant également des poudres sphériques.

10 Les émulsifiants utilisés peuvent être des organopoly-siloxanes modifiés par des polyoxyalcoylènes comme les diméthicone copolymers.

Les émulsions solides obtenues, à savoir des fonds de teint, sont, non homogènes, grossières, d'aspect microscopique et macroscopique non 15 conformes et les pigments ne sont pas bien dispersés.

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients et propose une émulsion solide E/H homogène, dans laquelle les pigments, les colorants et les huiles sont bien dispersés, douce, glissante, ayant une très bonne tenue 20 ainsi qu'une bonne persistance sur la peau.

La demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue qu'en utilisant un tensio-actif siliconé particulier du type alkyldiméthicone copolyol, en association avec au moins une huile et au moins une cire, on pouvait 25 obtenir une émulsion solide eau-dans-huile présentant les caractéristiques recherchées et qui présente également l'avantage de ne pas transférer.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol dont la formule est indiquée ci-dessous, pour la 30 préparation d'émulsions solides du type eau-dans-huile, comportant une phase aqueuse émulsionnée par ledit tensio-actif dans une phase grasse comportant au moins une huile et au moins une cire.

Un autre objet de l'invention est une émulsion cosmétique solide eau-dans-huile, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase aqueuse émulsionnée à l'aide d'un tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol de formule 5 indiquée ci-dessous, dans une phase grasse comportant au moins une huile et au moins une cire.

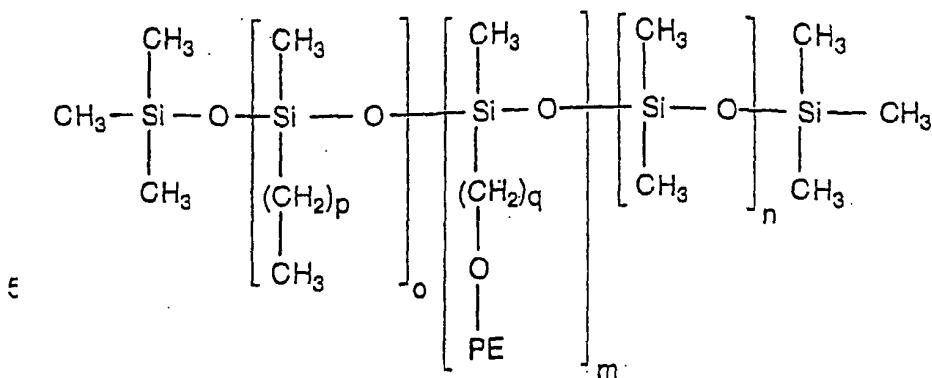
L'invention a également pour objet un procédé de maquillage de la peau et/ou du cuir chevelu, caractérisé par le fait qu'on applique sur la peau et/ou sur le 10 cuir chevelu une émulsion solide telle que définie ci-dessus.

La demanderesse a constaté que l'émulsion solide selon l'invention s'applique et s'étale facilement de façon homogène, présente de bonnes propriétés d'hydratation et de bonnes propriétés cosmétiques, car elle est douce et 15 glissante. Le film obtenu présente également une texture légère et reste confortable à porter tout au long de la journée.

De plus, l'émulsion appliquée sur la peau présente l'avantage de ne pas migrer dans les plis de la peau et/ou les rides du visage.

20 L'émulsion selon l'invention présente une texture homogène. On peut ajouter à l'émulsion selon l'invention des additifs tout en conservant une émulsion stable. L'émulsion selon l'invention est donc compatible avec un grand nombre d'adjutants cosmétiques.

25 Le tensio-actif siliconé du type alkyldiméthicone copolyol utilisé selon l'invention a pour formule :



dans laquelle :

10

PE = (-C2H4O)x (-C3H6O)y - H,

x = 0 à 50,

y = 0 à 30, x et y n'étant pas simultanément 0,

o = 1 à 100,

15 m = 1 à 40,

n = 1 à 200,

p = 1 à 17 et

q = 1 à 5.

20 Et de préférence,

o = 1 à 25,

m = 1 à 10,

n = 1 à 100.

25

De tels tensio-actifs siliconés sont des produits commerciaux, et on peut citer à titre d'exemples les composés vendus sous les dénominations :

30 - "ABIL WE 09" par la Société GOLDSCHMIDT qui répond à la formule ci-dessus et pour lequel :

o = 21,

m = 4,

n = 73,

5 - "ABIL WS 08" et "ABIL EM 90", par la Société GOLDSCHMIDT,  
- "218-1138", par la Société GENERAL ELECTRIC, qui répond à la formule ci-dessus et pour lequel

PE =  $(C_2H_4O)_{12}-H$

10 o = 2

m = 8

n = 20

p = 9

q = 3.

15

On utilise de préférence le produit "ABIL WE 09", qui est un mélange de cétyldiméthicone copolyol (dénomination CTFA), de polyglycéryl-4 isostéarate et de laurate d'hexyle (33,3 % / 33,3 % / 33,4 %).

20

Le tensio-actif siliconé alkyldiméthicone copolyol est utilisé à raison de 0,5 à 40% en poids sur la base du poids total de l'émulsion, et de préférence à raison de 2 à 12% en poids.

25 La phase grasse de l'émulsion solide selon l'invention comprend au moins une huile et au moins une cire.

30 L'émulsion selon l'invention comprend avantageusement 10 à 40 % en poids, et de préférence 18 à 30 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, d'au moins une huile.

L'émulsion selon l'invention comprend de préférence au moins une huile de

silicone.

A titre d'exemples d'huiles de silicones utilisées dans l'invention, on peut citer :

- 5 - les silicones volatiles cycliques ayant de 3 à 8 atomes de silicium et de préférence 4 à 6, comme par exemple le cyclotétra-diméthylsiloxane, le cyclopentadiméthylsiloxane ou le cyclohexa-diméthylsiloxane;
- les cyclocopolymères du type diméthylsiloxane/méthyl-alkylsiloxane, tels que la "silicone FZ 3109", vendue par la Société UNION CARBIDE, qui est un
- 10 cyclocopolymère diméthylsiloxane/méthyl-octylsiloxane;
- les silicones volatiles linéaires ayant de 2 à 9 atomes de silicium, par exemple l'hexaméthyldisiloxane, l'hexylheptaméthyl-trisiloxane et l'octylheptaméthyltrisiloxane;
- 15 - les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthyl-silyle, de préférence ceux dont la viscosité à 25°C est inférieure ou égale à 0,06 m<sup>2</sup>/s, parmi lesquels on peut citer les polydiméthylsiloxanes linéaires, et notamment ceux vendus sous la dénomination "DOW CORNING FLUID 200" par la Société DOW CORNING, et les alkylméthylpolysiloxanes tels que la
- 20 cétyldiméthicone (dénomination CTFA) ;
- les huiles de silicone phénylées.

Les huiles de silicones volatiles sont préférées pour être utilisées dans l'invention.

25

- A titre d'huiles volatiles utilisées préférentiellement selon l'invention, on peut également citer les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les huiles isoparaffiniques volatiles en C8-C16 comme l'isododécane, l'isodécane et l'isohexadécane.

30

- L'émulsion selon l'invention peut également contenir d'autres huiles et corps gras pâteux.

Les composés gras pâteux peuvent être définis à l'aide d'au moins l'une des propriétés physico-chimiques suivantes :

5 - une viscosité de 0,1 à 40 Pa.s, de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée à 40°C avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile MS-r3 ou MS-r4, à la fréquence de 60 Hz,  
- un point de fusion de 25-70°C, de préférence 25-55°C.

10 Parmi les autres huiles pouvant être utilisées selon l'invention, on peut citer :

- les huiles minérales telles que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline,
- les huiles animales telles que le perhydrosqualène,
- 15 - les huiles végétales telles que les huiles d'abricot, de sésame, d'amande douce, de calophyllum, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales telles que l'huile de germes de blé,
- les esters ramifiés en C8-C16 comme le néopentanoate d'iso-hexyle,
- les esters et les éthers de synthèse comme les huiles de formule R1COOR2
- 20 dans laquelle R1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 6 à 29 atomes de carbone et R2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, telles que l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2 hexyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le propionate d'arachidyle, le benzoate d'octyl-2 dodécyle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle ; les esters de polyols comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylène glycol et les esters du pentaérythritol ;
- 25 - les alcools gras ayant de 12 à 16 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ;

- les huiles fluorées parmi lesquelles on peut citer les perfluoropolyéthers comme les produits vendus sous la dénomination commerciale "FOMBLIN" par la société MONTEFLUOS, ainsi que les silicones fluorées telles que les trifluorométhyl (C1-C4) alkyl diméthicones, par exemple celle vendue sous la 5 dénomination commerciale "X 22819" par la société SHIN ETSU ; et
  - leurs mélanges.

De façon avantageuse, l'émulsion cosmétique selon l'invention comprend également 3 à 15 % en poids, et de préférence 3 à 10 % en poids, sur la base 10 du poids total de l'émulsion, d'au moins une cire végétale, minérale, animale et/ou synthétique.

A titre de cires pouvant être utilisées selon l'invention, on peut citer les cires d'origine animale telles que la cire d'abeilles, le spermaceti, la cire de lanoline 15 et les dérivés de lanoline, les cires végétales telles que la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricury, du Japon, le beurre de cacao ou les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires minérales, par exemple de paraffine, de vaseline, de lignite ou les cires microcristallines ou les ozokérites, les cires synthétiques parmi lesquelles les cires de polyéthylène, de 20 polytétrafluoroéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fisher-Tropsch ou encore les cires de silicone, les huiles hydrogénées concrètes à 25°C telles que l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de palme hydrogénée, le suif hydrogéné, l'huile de coco hydrogénée et les esters gras concrets à 25°C comme le stéarate d'alkyle en C20-C40 vendu sous la 25 dénomination commerciale "KESTER WAX K82H" par la société KOSTER KEUNEN.

Les cires de silicone utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être des polysiloxanes linéaires substitués. On peut citer, par exemple, les 30 cires de silicone polyéther, les alkyl ou alkoxy-diméthicones ayant de 16 à 45 atomes de carbone. On peut également citer les alkyl méthicones comme la C30-C45 alkyl méthicone vendue sous la dénomination commerciale "AMS

C 30" par DOW CORNING.

De préférence, on utilise une cire ou un mélange de cires apte à conférer à l'émulsion solide selon l'invention une force de pénétration supérieure ou égale 5 à 50 grammes (g).

Dans la présente demande, cette force de pénétration est mesurée selon le protocole suivant : en fin de préparation de l'émulsion, cette dernière est coulée dans une coupelle et est maintenue 24 heures à 20° C. On mesure 10 alors sur cette émulsion solide la force de pénétration à l'aide d'un appareil analyseur de texture de marque STEVENS, au mobile de mesure TA24, diamètre de 4 mm, à une vitesse de pénétration de 0,5 mm/s et à la profondeur de pénétration présélectionnée de 2 mm. La force de pénétration exprimée en grammes se lit sur l'appareil.

15

De préférence, on utilise une cire choisie parmi la cire de polyéthylène, l'huile de jojoba hydrogénée, l'ozokérite ou leurs mélanges.

De préférence encore, l'émulsion selon l'invention comprend de la cire de 20 polyéthylène. Encore plus préférentiellement, l'émulsion selon l'invention comprend un mélange de cire de polyéthylène et d'huile de jojoba hydrogénée.

La phase aqueuse de l'émulsion selon l'invention peut représenter 0,5 à 60 % 25 en poids du poids total de l'émulsion.

Elle peut comprendre de l'eau ou une eau florale telle que de l'eau de bleuet.

La phase aqueuse selon l'invention peut comprendre 0 à 14 % en poids de 30 monoalcools inférieurs en C2-C6 et/ou de polyols tels que le glycérol, le butylèneglycol, l'isoprèneglycol et le propylèneglycol et des agents de stabilisation de l'émulsion, par exemple le chlorure de sodium, le dichlorure de

magnésium et le sulfate de magnésium.

En outre, l'émulsion selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents épaississants dans des concentrations allant de 0 à 6% en 5 poids par rapport au poids total de l'émulsion.

L'émulsion selon l'invention peut également comprendre une phase particulière qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans le domaine de la cosmétique et du 10 maquillage. L'homme du métier veillera cependant à sélectionner ces composés pour un transfert minimum.

Les pigments peuvent être présents dans l'émulsion à raison de 0 à 30 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence à raison de 2 à 15 20 %. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. On peut citer, parmi les pigments et les nanopigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et 20 les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium et le carmin de cochenille.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Par nacres, il faut 25 comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées. Ces charges et nacres servent notamment à modifier la texture de la composition.

Les charges peuvent être présentes dans l'émulsion à raison de 0 à 25 % en 30 poids, par rapport au poids total de l'émulsion, de préférence 0 à 10 %. On peut citer notamment le talc, le mica, la silice, le kaolin, le Téflon, l'amidon, le nitrate de bore, les poudres de Nylon (ORGASOL notamment) et de